

# BEST AVAILABLE COPY

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年3月27日 (27.03.2003)

PCT

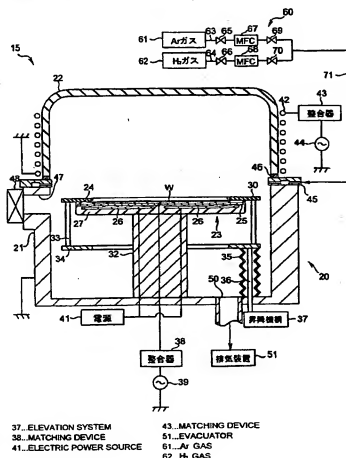
(10) 国際公開番号  
WO 03/026004 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/768, 21/28, 21/3065 (72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 太郎 (IKEDA, Taro) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市 穂坂町三ツ沢 650 番地 東京エレクトロニクス・ティー株式会社内 Yamanashi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09289
- (22) 国際出願日: 2002年9月11日 (11.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-276667 2001年9月12日 (12.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国外を除く全ての指定国について): 東京エレクトロニクス株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都 港区 赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 吉武 賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続き有]

(54) Title: METHOD OF PLASMA TREATMENT

(54) 発明の名称: プラズマ処理方法



(57) Abstract: A method of plasma treatment, characterized in that it comprises a step of placing a substrate having a film of a metal or metal compound formed on the surface thereof in a treatment chamber; a step of feeding a rare gas and H<sub>2</sub> gas into the treatment chamber; and a step of producing a plasma during the step of feeding a rare gas and H<sub>2</sub> gas and removing a naturally formed oxide film on the surface of the film of the metal or metal compound by the action of the plasma. The method allows the reduction of the naturally formed oxide film by the activated hydrogen in the plasma and simultaneous etching of the naturally formed oxide film by the active species of the rare gas therein, since a plasma is produced in a treatment chamber with the feed of a rare gas and H<sub>2</sub> gas thereto and the plasma is acted on the naturally formed oxide film on the surface of a film of the metal or metal compound, which leads to the removal of the naturally formed oxide film with a satisfactory selection ratio.

[続き有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、表面に金属または金属化合物の膜が形成された基板を処理容器内に収容する工程と、前記処理容器内に希ガスおよび $H_2$ ガスを供給する工程と、希ガス及び $H_2$ ガスの供給工程中に前記処理容器内にプラズマを生成し、当該プラズマにより前記金属または金属化合物の膜の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程と、を備えたことを特徴とするプラズマ処理方法である。本発明によれば、処理容器内に希ガスおよび $H_2$ ガスを供給しつつ、処理容器内にプラズマを生成し、当該プラズマを金属または金属化合物の膜の表面に形成された自然酸化膜に作用させるので、プラズマ中の活性水素が自然酸化膜を還元すると共に、希ガスの活性種が自然酸化膜をエッチングする。この結果、当該自然酸化膜を十分な選択比で除去することができる。

## 明 細 書

## プラズマ処理方法

## 技 術 分 野

本発明は、基板表面の金属膜または金属化合物膜、特に $\text{CoSi}_2$ 膜上に形成された自然酸化膜の除去に用いられるプラズマ処理方法に関する。

## 背 景 技 術

半導体製造工程においては、被処理体であるシリコンウエハに形成されたコンタクトホール底部に $\text{Ti}$ 膜が成膜され、当該 $\text{Ti}$ 膜とシリコンウエハとの相互拡散により形成される $\text{TiSi}$ 層上に $\text{TiN}$ 等のバリア層が形成され、さらに当該バリア層の上に $\text{Al}$ 層、 $\text{W}$ 層、 $\text{Cu}$ 層等が形成されて、コンタクトホールの埋め込み及び配線の形成が行われる。従来から、このような一連の工程を実施するために、複数のチャンバーを有するメタル成膜システムが用いられている。このようなメタル成膜システムにおいては、良好な電氣的コンタクトを得るために、成膜処理に先立って、シリコンウエハ上に形成された自然酸化膜を除去する処理、いわゆるブリクリーン処理、が施される。

ブリクリーン処理は、メタル成膜システムに組み込まれたチャンバー内において処理ガスのプラズマを発生させ、当該プラズマによってチャンバー内のシリコンウエハ上の自然酸化膜を除去する処理である。このブリクリーン処理によれば、インラインでかつ比較的容易に自然酸化膜を除去することができる。

一方、近時、半導体デバイスの微細化が進んでいる。例えばホール径が $0.15\mu\text{m}$ 以下においては、配線コンタクト部の一層の低抵抗化が望まれている。従来はコンタクト部の材料として $\text{TiSi}$ が用いられていたが、近年 $\text{TiSi}$ に代えて、 $\text{Si}$ の上により低抵抗の $\text{CoSi}_2$ 膜を形成し、その上に $\text{Ti}$ を形成することが行われている。この場合、 $\text{CoSi}_2$ 膜の表面に自然酸化膜が形成され得る。自然酸化膜は、コンタクト抵抗が高くなる要因となる。従って、ブリクリーン処理を用いて、ダメージを与えず効率良く高選択比で $\text{CoSi}_2$ 膜表面上の

自然酸化膜を除去することができれば、半導体製造工程上の利点大きい。

しかしながら、 $\text{CoSi}_2$  膜上の自然酸化膜を従来のブリクレーン処理で除去する際、十分なエッチング選択比をとることができない場合がある。また、 $\text{HF}$  水溶液による湿式処理等のプロセスで  $\text{CoSi}_2$  膜上の自然酸化膜を除去する方法では、露出表面の全体及びホール等の側壁に等方性エッチングが施されてしまう。このため、当該方法を現在の微細化されたデバイスに使用することは困難である。

したがって、 $\text{CoSi}_2$  膜に与えるダメージを低減しつつ  $\text{CoSi}_2$  膜上の自然酸化膜を効率良く高選択比で除去するプラズマ処理の実現が求められている。

また、 $\text{CoSi}_2$  以外の他の金属や金属化合物の膜の表面の自然酸化膜についても、これをプラズマによるブリクレーン処理で効率良く高選択比で除去することができれば、半導体製造工程上の利点大きい。

### 発 明 の 要 旨

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、金属または金属化合物膜、特に  $\text{CoSi}_2$  膜上の自然酸化膜を十分な選択比で効率良く除去することができるプラズマ処理方法を提供することを目的とする。

本発明は、表面に金属または金属化合物の膜が形成された基板を処理容器内に收容する工程と、前記処理容器内に希ガスおよび  $\text{H}_2$  ガスを供給する工程と、希ガス及び  $\text{H}_2$  ガスの供給工程中に前記処理容器内にプラズマを生成し、当該プラズマにより前記金属または金属化合物の膜の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程と、を備えたことを特徴とするプラズマ処理方法である。

本発明によれば、処理容器内に希ガスおよび  $\text{H}_2$  ガスを供給しつつ、処理容器内にプラズマを生成し、当該プラズマを金属または金属化合物の膜の表面に形成された自然酸化膜に作用させるので、プラズマ中の活性水素が自然酸化膜を還元すると共に、希ガスの活性種が自然酸化膜をエッチングする。この結果、当該自然酸化膜を十分な選択比で除去することができる。

前記金属または金属化合物は、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{WSi}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{MoSi}$ 、 $\text{Ni}$  および  $\text{NiSi}$  のいずれかであり得る。金属または

金属化合物の膜に対する自然酸化膜のエッチング選択比は、3以上であることが好ましい。

さらに、前記プラズマは、誘導結合プラズマ、ヘリコン波プラズマ、マイクロ波プラズマのうちの1種であることが好ましい。これらのプラズマは、プラズマ引き込み用の下部電極のバイアス電圧制御とは独立にプラズマを形成することができ、従って、金属または金属化合物の膜にイオンにより与えられるダメージをより小さくして自然酸化膜を除去することができる。

また、本発明は、表面に $\text{CoSi}_2$ 膜が形成された基板を処理容器内に収容する工程と、前記処理容器内に希ガスおよび $\text{H}_2$ ガスを供給する工程と、希ガス及び $\text{H}_2$ ガスの供給工程中に前記処理容器内に誘導結合プラズマを生成しつつ前記基板にバイアス電圧を印可し、前記プラズマにより前記 $\text{CoSi}_2$ 膜の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程と、を備えたことを特徴とするプラズマ処理方法である。

本発明によれば、処理容器内に希ガスおよび $\text{H}_2$ ガスを供給しつつ、処理容器内に誘導結合プラズマを生成し、当該プラズマを $\text{CoSi}_2$ 膜の表面に形成された自然酸化膜に作用させるので、プラズマ中の活性水素が自然酸化膜を還元すると共に、希ガスの活性種が自然酸化膜をエッチングする。この結果、 $\text{CoSi}_2$ 膜の表面に形成された自然酸化膜を十分な選択比でかつ $\text{CoSi}_2$ 膜にイオンによるダメージを与えずに除去することができる。この場合に、 $\text{CoSi}_2$ 膜に対する自然酸化膜のエッチング選択比は、3以上であることが好ましい。

好適には、前記処理容器内に希ガスおよび $\text{H}_2$ ガスを供給する工程において、 $\text{H}_2$ ガスは、希ガスと $\text{H}_2$ ガスとの合計量の20%以上となるように供給される。更に好適には、前記処理容器内に希ガスおよび $\text{H}_2$ ガスを供給する工程において、 $\text{H}_2$ ガスは、希ガスと $\text{H}_2$ ガスとの合計量の40%以上となるように供給される。

また、好適には、前記希ガスは、Ar、Ne、He、KrおよびXeのうちの少なくとも1種である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施の形態に係るプラズマ処理方法が適用されるブリクリ

ーン処理装置を備えたメタル成膜システムを示す概略構成図である。

図2は、図1に示したブリクレーン処理装置の概略断面図である。

図3は、高周波電源の出力と、 $\text{CoSi}_2$ 膜に対する $\text{SiO}_2$ 膜のエッチング選択比と、の関係を示すグラフである。

図4は、 $\text{H}_2$ ガス流量の全ガス流量に対する比率と、 $\text{CoSi}_2$ 膜に対する $\text{SiO}_2$ 膜のエッチング選択比と、の関係を示すグラフである。

図5は、処理容器内の圧力と、 $\text{CoSi}_2$ 膜に対する $\text{SiO}_2$ 膜のエッチング選択比と、の関係を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明の一実施の形態に係るプラズマ処理方法が適用されるブリクレーン処理装置を備えたメタル成膜システムを示す概略構成図である。このメタル成膜システム1は、中央に搬送室10が配置されている。搬送室10の周囲には、2つのカセットチャンバー11、12、脱ガス用チャンバー13、Ti成膜装置14、ブリクレーン処理装置15、TiN成膜装置16、Al成膜装置17および冷却チャンバー18が設けられている。すなわち、メタル成膜システム1は、マルチチャンバータイプのクラスターツールシステムである。

このメタル成膜システム1において、コンタクトホールまたはビアホールが形成され、当該ホール部分（コンタクト部分）に $\text{CoSi}_2$ 膜が形成されたシリコンウエハ（以下、単にウエハという）Wの $\text{CoSi}_2$ 膜上に、バリア層が形成される。更に、当該バリア層の上にAl（アルミニウム）層が形成され、ホールの埋め込みとAl配線の形成とが行われる。具体的には、まず搬送アーム19により、カセットチャンバー11から一枚のウエハWが取り出され、搬送室を介してブリクレーン処理装置15に装入される。ブリクレーン処理装置15は、コンタクト部分の $\text{CoSi}_2$ 膜上に形成されている自然酸化膜を除去する（詳細は後述する）。そして、搬送アーム19により、ウエハWが脱ガス用チャンバー13に移載される。脱ガス用チャンバー13は、ウエハWの脱ガスを行う。また、脱ガス用チャンバー13で脱ガス処理をしないで、ウエハを直接にTi成膜装置14

へ搬送してもよい。

その後、ウエハWはTi成膜装置14に装入される。Ti成膜装置14は、H<sub>2</sub>ガス、ArガスおよびTiCl<sub>4</sub>ガスを用いたプラズマCVD等により、CoSi<sub>2</sub>膜上にTi膜を成膜する。Ti膜の成膜終了後、ウエハWはTiN成膜装置16に装入される。TiN成膜装置16は、N<sub>2</sub>ガスまたはNH<sub>3</sub>ガス、及びArガス及びTiCl<sub>4</sub>ガスを用いたプラズマCVD等により、TiN膜の成膜を行ってバリア層を形成する。また、TiN膜は、N<sub>2</sub>ガス、NH<sub>3</sub>ガス、TiCl<sub>4</sub>ガスを用いて、熱CVDで成膜されてもよい。次いで、Al成膜装置17が、当該バリア層上にAl層を形成する。ここまでの工程で、所定の成膜処理は終了する。その後、ウエハWは冷却チャンバー18で冷却され、カセットチャンバー12に収容される。

チャンバー14~17の配置は、適宜自由に設定される。また、ウエハの処理数及びスループットを考慮して、各々チャンバーの数量が設定される。例えば、14、15がブリクリーンチャンバー、16がTiチャンバー、17がTiNチャンバーであり得る。あるいは、14がブリクリーンチャンバー、15、16がTiチャンバー、17がTiNチャンバーであり得る。

このようにして、例えば、不純物拡散領域に達するコンタクトホールが形成され層間絶縁膜の設けられたウエハWと、コンタクトホール内の不純物拡散領域上に形成されたCoSi<sub>2</sub>膜と、このCoSi<sub>2</sub>膜上に形成されたバリア層と、このバリア層上に形成されて基板上の不純物拡散領域と導通する金属層と、を有する半導体デバイスが製造される。

本実施の形態のメタル成膜システム1においては、搬送室10内が真空状態に保たれている。このため、CoSi<sub>2</sub>膜上の自然酸化膜がブリクリーン処理装置15で除去された後、ウエハWは大気暴露されることなく、Ti成膜装置14によってTi膜の成膜処理を受けることができる。したがって、Ti膜の成膜前にCoSi<sub>2</sub>膜上に再度自然酸化膜が形成されることがない。これにより、Ti成膜装置14によって成膜されるTi膜とCoSi<sub>2</sub>膜との界面が良好に形成され、電気的特性が改良され得る。

次に、上記メタル成膜システム1に含まれているブリクリーン処理装置15に

ついて詳細に説明する。図2は、ブリクレーン処理装置15の概略断面図である。このブリクレーン処理装置15は、誘導結合プラズマ(ICP)エッチング装置として構成されている。

図2に示すように、ブリクレーン処理装置15は、上部が開口した有底円筒状のチャンバー21と、このチャンバー21の上方にガス供給部材45およびガスケット46を介して連続的に設けられた有蓋円筒状のベルジャー22と、からなる処理容器20を有している。

チャンバー21内には、その上部に被処理体であるウエハWを水平に支持するためのサセプタ(基板載置台)23が、円筒状の支持部材32に支持されている。サセプタ23のサセプタ本体27の上面には、ウエハWと略同型の凹部24が形成されている。この凹部24に、ウエハWが載置されるようになっている。この凹部24の下方には、メッシュ状に形成された円盤状の下部電極25が埋設されている。下部電極25にはバイアス電圧が印加され得る。さらにこの下部電極25の下方には、W、Mo等からなる発熱体26が埋設されている。サセプタ本体27は、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のセラミックスのような絶縁体からなり、サセプタ本体27と発熱体26とでセラミックヒーターを構成している。発熱体26には直流の電源41が接続されている。電源41からの給電により発熱体26が加熱されて、ウエハWが所定の温度に加熱され得る。

また、サセプタ23の上方には、凹部24上に載置されたウエハWのエッジを覆うように、石英、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の誘電体からなる環状のシャドウリング30が設けられている。このシャドウリング30は、その下面に接続された支持柱33を介して、環状部材34に連結されている。環状部材34には、棒状部材36を介して、昇降機構37が接続されている。この昇降機構37によって棒状部材36を昇降させることにより、環状部材34、支持柱33およびシャドウリング30が一体的に昇降され得る。また、棒状部材36はベローズ35により囲繞されている。これにより、処理容器20内の雰囲気棒状部材36の近傍から外部に漏れることが防止されている。

シャドウリング30は、ウエハWのエッジをマスクするとともに、ウエハW表面上に均一な密度のプラズマを形成するためのフォーカスリングとしての機能を



も有している。シャドウリング 30 は、チャンバー 21 内にウエハ W が搬入されてサセプタ 23 を貫通して上下駆動するウエハ支持ピン（図示せず）上に受け渡される際には、所定位置まで上昇される。一方、前記ウエハ支持ピン上にウエハ W が受け渡された後、当該ウエハ W がサセプタ 23 上に載置される際には、前記ウエハ支持ピンとともに下降される。

上記の下部電極 25 には、例えば 13.56 MHz の周波数の高周波電源 39 が整合器 38 を介して接続されている。高周波電源 39 から下部電極 25 への給電により、所定のバイアス電圧を下部電極 25（すなわち結果的にはウエハ W）に印加可能に構成されている。

また、チャンバー 21 とベルジャー 22 の間には、環状のガス供給部材 45 およびガスケット 46 が設けられ、気密が維持されている。ガス供給部材 45 の内側には、複数のガス吐出孔が全周にわたって略的等の配置で形成されている。当該ガス吐出孔により、ガス供給機構 60 から供給されるガスが処理容器 20 内に供給される。

さらに、チャンバー 21 の側壁には開口 47 が設けられている。チャンバー 21 の外側の開口 47 と対応する位置には、ゲートバルブ 48 が設けられている。これにより、ゲートバルブ 48 が開にされた状態で、ウエハ W が隣接するロードロック室（図示せず）とチャンバー 21 内との間で搬送室 10 を介して搬送されるようになっている。

ベルジャー 22 は、例えば石英やセラミックス材料等の電気絶縁材料で形成されている。ベルジャー 22 の外側には、プラズマ発生手段であるアンテナとしての誘導コイル 42 が巻回されている。コイル 42 には、例えば 450 kHz ~ 60 MHz で、好ましくは 450 kHz の周波数の高周波電源 44 が整合器 43 を介して接続されている。高周波電源 44 から整合器 43 を介してコイル 42 に高周波電力を供給することにより、ベルジャー 22 内に誘導結合プラズマ（ICP）が発生されるようになっている。

ガス供給機構 60 は、Ar ガスを供給する Ar ガス供給源 61、および、H<sub>2</sub> ガスを供給する H<sub>2</sub> ガス供給源 62 を有している。Ar ガス供給源 61 には、ガスライン 63 が接続されている。このガスライン 63 上に、開閉バルブ 65 と、

マスフローコントローラ 67 と、開閉バルブ 69 と、が順に設けられている。また、 $H_2$  ガス供給源 62 にはガスライン 64 が接続されている。このガスライン 64 上に、開閉バルブ 66 と、マスフローコントローラ 68 と、開閉バルブ 70 と、が順に設けられている。これらガスライン 63、64 はガスライン 71 に接続され、このガスライン 71 がガス供給部材 45 と接続されている。

また、チャンバー 21 の底壁には、排気管 50 が接続されている。排気管 50 には、真空ポンプを含む排気装置 51 が接続されている。排気装置 51 を作動させることにより、処理容器 20 内は所定の真空度に維持可能である。

次に、以上のように構成されたブリクレーン処理装置 15 によりウエハ W 上に形成された自然酸化膜を除去する際の動作について説明する。

まず、ゲートバルブ 48 が開とされて、メタル成膜システム 1 の搬送室 10 に設けられた搬送アーム 19 によりチャンバー 21 内にウエハ W が装入される。次に、シャドウリング 30 が上昇された状態で、サセプタ 23 から突出するウエハ支持ピン（図示せず）上にウエハ W が受け渡される。次いで、ウエハ支持ピンおよびシャドウリング 30 が下降されて、ウエハ W がサセプタ 23 上に載置されると共に、シャドウリング 30 がウエハ W の外周縁部をマスクする。

その後、ゲートバルブ 48 が閉とされて、排気装置 51 により処理容器 20 内が排気されて所定の減圧状態にされる。この減圧状態で、Ar ガス供給源 61 および  $H_2$  ガス供給源 62 から処理容器 20 内に各々所定流量で Ar ガスおよび  $H_2$  ガスが導入される。同時に、高周波電源 44 からコイル 42 への高周波電力の供給が開始され、ベルジャー 22 内に誘導結合プラズマが生成される。これにより、Ar、 $H_2$  等の活性種が形成される。更に、高周波電源 39 からサセプタ 23 に高周波電力が、例えば 450 kHz ~ 60 MHz で、好ましくは 13.56 MHz で供給される。すなわち、ウエハ W に自己バイアス電圧が印加される。これにより、前記活性種がウエハ W により引き込まれやすくなり、還元・エッチングが効率的に行われる。

このような状態で、還元力の向上のために電源 41 からの給電によって発熱体 26 を加熱してウエハ W が 200 ~ 500℃ に加熱される。こうして、ウエハ W のコンタクト部分に形成された  $CoSi_2$  膜上の自然酸化膜を還元しエッチング

して除去するブリクリーン処理が行われる。

その後、排気装置 51 による排気量ならびに Ar ガス供給源 61 および H<sub>2</sub> ガス供給源 62 からのガス供給量が調節されて、処理容器 20 内が搬送室 10 と同等の真空度に戻される。そして、前記支持ピンがサセプタ 23 から突出してウエハ W を持ち上げる。ゲートバルブ 48 が開とされると、搬送アーム 19 がチャンパー 21 内に進入してウエハ W を取り出す。以上により、ブリクリーン処理装置 15 における工程は終了する。

このようなブリクリーン処理により、CoSi<sub>2</sub> 膜上の自然酸化膜が適切に除去され得る。この場合に、希ガスである Ar ガスと H<sub>2</sub> ガスとの比を適切に調整することにより、CoSi<sub>2</sub> 膜に対する自然酸化膜のエッチング選択比を十分に高めることができ、かつ、下地である CoSi<sub>2</sub> 膜に与えられるダメージを低減することができる。この場合のエッチング選択比、すなわち、CoSi<sub>2</sub> 膜のエッチングレートと自然酸化膜のエッチングレートとの比、は 3 以上であることが好ましい。

また、本実施の形態では、ベルジャー 22 内に誘導電磁界が形成されて下地に与えられるイオンによるダメージの小さい誘導結合型プラズマが発生され、当該誘導結合プラズマを用いて自然酸化膜の除去が行われる。従って、下地である CoSi<sub>2</sub> 膜に与えられるイオンによるダメージが一層低減される。

このようなブリクリーン処理において、プロセス条件が CoSi<sub>2</sub> 膜に対する SiO<sub>2</sub> 膜のエッチング選択比に及ぼす影響を調査する実験が行われた。この実験では、プロセス条件が Ar ガス/H<sub>2</sub> ガス流量：0.008/0.012 L/min (8/12 sccm)、処理容器 20 内の圧力：0.655 Pa、ウエハ W の加熱温度：500℃、高周波電源 39 の電力：200 W、高周波電源 44 の電力：1000 W、ブリクリーン処理の時間：60 秒とされ、これらを基準として高周波電源 39 の出力、H<sub>2</sub> ガス流量および処理容器 20 内の圧力のうちいずれかが種々変化され、CoSi<sub>2</sub> 膜に対する SiO<sub>2</sub> 膜のエッチング選択比 (SiO<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub> 比) が求められた。その結果を図 3～図 5 に示す。図 3 は、横軸に高周波電源 39 の出力 (バイアスパワー) をとり、縦軸にエッチング選択比をとって示したグラフである。図 4 は、横軸に H<sub>2</sub> ガス流量の全ガス流量に対

する比率をとり、縦軸にエッチング選択比をとって示したグラフである。図5は、横軸に処理容器20内の圧力をとり、縦軸にエッチング選択比をとって示したグラフである。

以下、上記の実験結果をふまえて、ブリクリーン処理における好ましいプロセス条件について説明する。

処理容器20内に供給される $H_2$ ガス量が極めて少なくても、処理時間が短ければ、 $CoSi_2$ 膜に与えるダメージを少なくして自然酸化膜を除去可能である。しかしながら、 $CoSi_2$ 膜に与えるダメージを少なくして自然酸化膜を有効に除去する観点からは、処理容器20内に供給される $H_2$ ガスの比率は20%以上が好ましく、40%以上がより好ましい。また、 $H_2$ ガスの比率が上昇するほど自然酸化膜のエッチング選択比は上昇し、 $H_2$ ガスの比率80%では自然酸化膜のエッチング選択比は20以上となる。しかし、 $H_2$ ガスの比率が80%を越えると短時間に所望の自然酸化膜のエッチング量(2nm以上)を得ることが困難になるので、 $H_2$ ガスの比率は80%以下が好ましい。

処理容器20内の圧力は、0.133~6.55Pa(1~50mTorr)とすることが好ましい。より好ましくは0.133~2.66Pa(1~20mTorr)である。

全ガスの流量は、30sccm以下で、好ましくは20sccm以下とするのが良い。

高周波電源39からサセプタに供給されるバイアス電力は、20~700Wとすることが好ましい。より好ましくは100~500Wである。

ブリクリーン処理の時間は、エッチングの面内均一性を考えると、10~180秒とすることが好ましい。より好ましくは10~120秒である。

これらの範囲を満足するプロセス条件を採用することにより、 $CoSi_2$ 膜上に形成された自然酸化膜が適切に除去され得る。

なお、本発明は上記実施形態に限定されることなく種々に変形可能である。例えば、上記実施形態では、誘導結合プラズマにより自然酸化膜を除去したが、これに限らず、ヘリコン波プラズマ、マイクロ波リモートプラズマに代表されるマイクロ波プラズマ等、高プラズマ密度でイオンによるダメージの小さいプラズマ

を好適に用いることができる。もちろん他のプラズマであってもよい。また、上記実施形態ではウエハWのコンタクト部分に形成された $\text{CoSi}_2$ 膜上の自然酸化膜を除去する場合について示したが、これに限らず他の金属または金属化合物の膜の表面に形成された自然酸化膜も高選択比で除去することができる。このような金属または金属化合物の膜としては、Co膜、W膜、WSi膜、Cu膜、Si膜、Al膜、Mo膜、MoSi膜、Ni膜およびNiSi膜を挙げることができる。また、配線形成プロセスにおいてCMPによる研磨工程の後に形成される酸化物の除去にも、本発明が利用され得る。また、上記実施形態では希ガスとしてArを用いた場合について示したが、これに限るものではなく、Ne、He、Kr、Xeを用いてもよい。

## 請求の範囲

1. 表面に金属または金属化合物の膜が形成された基板を処理容器内に収容する工程と、

前記処理容器内に希ガスおよび $H_2$ ガスを供給する工程と、

希ガス及び $H_2$ ガスの供給工程中に前記処理容器内にプラズマを生成し、当該プラズマにより前記金属または金属化合物の膜の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程と、

を備えたことを特徴とするプラズマ処理方法。

2. 自然酸化膜を除去する工程は、水素の活性種で、前記金属または金属化合物の膜の表面に形成された自然酸化膜を還元し、同時に、当該自然酸化膜をエッチングする

ことを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理方法。

3. 前記金属または金属化合物は、 $CoSi_2$ 、 $Co$ 、 $W$ 、 $WSi$ 、 $Cu$ 、 $Si$ 、 $Al$ 、 $Mo$ 、 $MoSi$ 、 $Ni$ および $NiSi$ のいずれかで構成されていることを特徴とする請求項1または2に記載のプラズマ処理方法。

4. 前記金属または金属化合物の膜の表面は、CMPで研磨された表面である

ことを特徴とする請求項1または2に記載のプラズマ処理方法。

5. 金属または金属化合物の膜に対する自然酸化膜のエッチング選択比は、3以上である

ことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のプラズマ処理方法。

6. 前記プラズマは、誘導結合プラズマ、ヘリコン波プラズマ、マイクロ波プラズマのうちの1種である

ことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のプラズマ処理方法。

7. 表面に  $\text{CoSi}_2$  膜が形成された基板を処理容器内に収容する工程と、  
前記処理容器内に希ガスおよび  $\text{H}_2$  ガスを供給する工程と、

希ガス及び  $\text{H}_2$  ガスの供給工程中に前記処理容器内に誘導結合プラズマを生成しつつ前記基板にバイアス電圧を印可し、前記プラズマにより前記  $\text{CoSi}_2$  膜の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程と、  
を備えたことを特徴とするプラズマ処理方法。

8. 自然酸化膜を除去する工程は、水素の活性種で、前記  $\text{CoSi}_2$  膜の表面に形成された自然酸化膜を還元し、同時に、当該自然酸化膜をエッチングすることを特徴とする請求項 7 に記載のプラズマ処理方法。

9.  $\text{CoSi}_2$  膜に対する自然酸化膜のエッチング選択比は、3 以上であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載のプラズマ処理方法。

10. 前記処理容器内に希ガスおよび  $\text{H}_2$  ガスを供給する工程において、 $\text{H}_2$  ガスは、希ガスと  $\text{H}_2$  ガスとの合計量の 20% 以上となるように供給されることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のプラズマ処理方法。

11. 前記処理容器内に希ガスおよび  $\text{H}_2$  ガスを供給する工程において、 $\text{H}_2$  ガスは、希ガスと  $\text{H}_2$  ガスとの合計量の 40% 以上となるように供給されることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のプラズマ処理方法。

12. 前記希ガスは、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Kr}$  および  $\text{Xe}$  のうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のプラズマ処理方法。

1/4

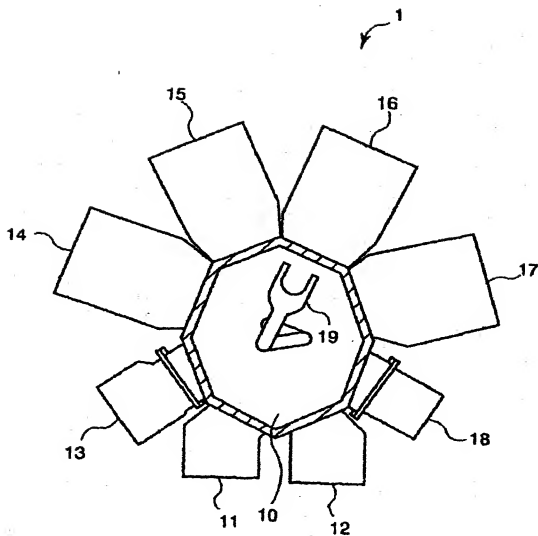


FIG. 1



2/4

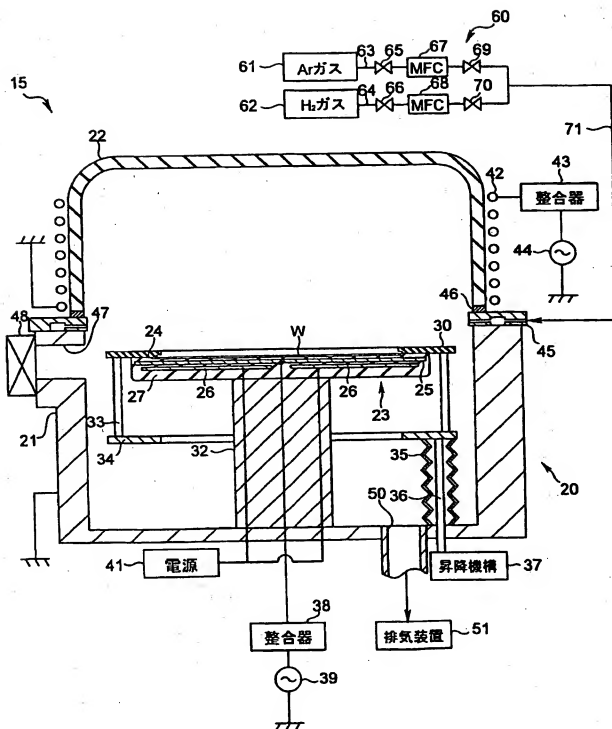


FIG. 2

3/4

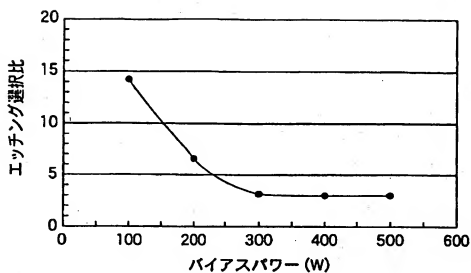


FIG. 3

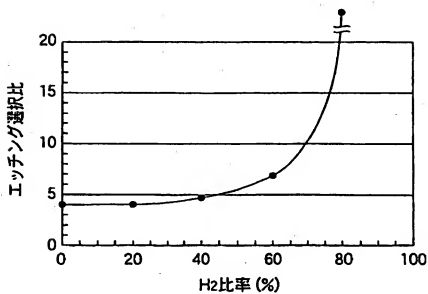


FIG. 4

4 / 4

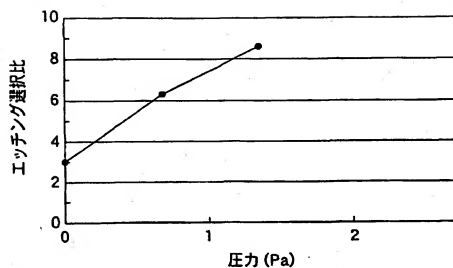


FIG. 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09289

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>1</sup> H01L21/768, H01L21/28, H01L21/3065

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>1</sup> H01L21/768, H01L21/28, H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	EP 1081750 A2 (APPLIED MATERIALS, INC.), 07 March, 2001 (07.03.01), Full text; Figs. 1 to 3 Full text; Figs. 1 to 3 Full text; Figs. 1 to 3 & JP 2001-168075 A Full text; Figs. 1 to 3 & JP 2001-203194 A Full text; Figs. 1 to 3 & KR 2001-039860 A & US 2002/106908 A1	1-3, 5, 6, 12 7-9 4, 10, 11
	& KR 2001-050283 A & US 6346489 B1	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 November, 2002 (29.11.02)Date of mailing of the international search report  
10 December, 2002 (10.12.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09289

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-204455 A (Sony Corp.), 30 July, 1999 (30.07.99), Full text; Figs. 1 to 3	1-3, 5, 6, 10-12 7-9 4
Y	Full text; Figs. 1 to 3	
A	Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	
X	JP 2000-031092 A (Sony Corp.), 28 January, 2000 (28.01.00), Full text; Figs. 1 to 4	1-3, 5, 6, 10-12 7-9 4
Y	Full text; Figs. 1 to 4	
A	Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	
Y	JP 10-270381 A (Sony Corp.), 09 October, 1998 (09.10.98), Par. Nos. [0014] to [0017] (Family: none)	7-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> H01L21/768, H01L21/28, H01L21/3065

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> H01L21/768, H01L21/28, H01L21/3065

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1081750 A2 (APPLIED MATERIALS, INC.) 2001.03.07 全文, 図1-3	1-3, 5, 6, 12
Y	全文, 図1-3	7-9
A	全文, 図1-3 & JP 2001-168075 A, 全文, 図1-3 & JP 2001-203194 A, 全文, 図1-3 & KR 2001-039860 A & KR 2001-050283 A & US 2002/106908 A1 & US 6346489 B1	4, 10, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 11. 02

国際調査報告の発送日

10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JPO)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

市川 篤

電話番号 03-3581-1101 内線 6718

4 L 9544



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-204455 A (ソニー株式会社) 1999.07.30 全文, 図1-3	1-3, 5, 6, 10-12
Y	全文, 図1-3	7-9
A	全文, 図1-3 (ファミリーなし)	4
X	JP 2000-031092 A (ソニー株式会社) 2000.01.28 全文, 図1-4	1-3, 5, 6, 10-12
Y	全文, 図1-4	7-9
A	全文, 図1-4 (ファミリーなし)	4
Y	JP 10-270381 A (ソニー株式会社) 1998.10.09 【001.4】 - 【001.7】 (ファミリーなし)	7-9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**